

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-056566

(43)Date of publication of application : 11.03.1988

(51)Int.Cl.

C09C 1/62  
// B22F 1/02  
C09C 3/12

(21)Application number : 61-201168

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 27.08.1986

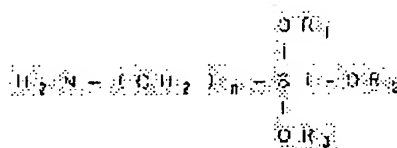
(72)Inventor : SAITO MITSURU  
HASHIZUME YOSHIKI  
BABA TOSHIKI

## (54) METAL POWDER PIGMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled pigment for metallic coating, by treating with a specific aminosilane compound, having improved adhesive property to resins as well as withstand voltage without causing flocculation with time and hardly any change in color tone by surface treatment and suitable for coating plastics.

**CONSTITUTION:** A pigment obtained by treating with an aminosilane compound expressed by the formula (n is 1W5; R1WR3 are 1W4C alkyl or alkenyl), e.g.  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -aminoethyltrimethoxysilane, etc. The aminosilane compound in an amount of preferably 0.1W5pts.wt. based on 100pts. wt. metal is used. In treatment, the metal pigment is preferably treated in the presence of 0.05W2pts.wt. water based on 100pts.wt. metal. Furthermore, a hydrophilic solvent is preferably used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-56566

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月11日

C 09 C 1/62  
// B 22 F 1/02  
C 09 C 3/12

P B M

6770-4J  
B-7511-4K  
6770-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 金属粉顔料

⑮ 特 願 昭61-201168

⑯ 出 願 昭61(1986)8月27日

⑰ 発 明 者 齊 藤 満 大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1 東洋アルミニウム株式会社本社内  
⑰ 発 明 者 橋 詰 良 樹 大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1 東洋アルミニウム株式会社本社内  
⑰ 発 明 者 馬 場 利 明 大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1 東洋アルミニウム株式会社本社内  
⑰ 出 願 人 東洋アルミニウム株式会社 大阪府大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1  
⑰ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外1名

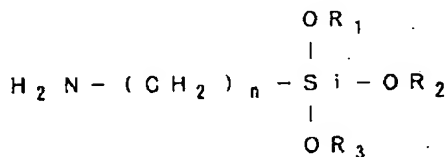
明 細 書

1. 発明の名称

金 属 粉 顔 料

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、nは1~5の整数であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同一または異なるものであって、炭素数1~4のアルキル基またはアルケニル基を表わす)

で示されるアミノシラン化合物で処理してなる金属粉顔料。

(2) 金属分100重量部に対し0.1~5重量部のアミノシラン化合物を使用する特許請求の範囲第1

項に記載の金属粉顔料。

(3) 金属分100重量部に対し0.05~2重量部の水の存在下で処理する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の金属粉顔料。

(4) 更に親水性溶剤を使用する特許請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の金属粉顔料。

(5) 金属粉顔料がアルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケルまたはそれらの合金から成る特許請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載の金属粉顔料。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はメタリック塗装用金属粉顔料に関する。

詳しくは、本発明はアミノシラン化合物で処理された金属粉顔料に関する。

[従来技術の問題点]

金属粉顔料は、自動車、電気機器、事務機械等

の塗装用メタリック塗料に顔料として広く用いられている。

これら金属粉顔料の最も一般的な製造方法は Hall 法と呼ばれる方法であって、ミネラルスピリットの如き炭化水素油の粉砕媒体中で細片あるいは粒状の原料金属粉を粉砕助剤例えば脂肪酸、脂肪族アミン、脂肪族アルコール、脂肪酸アミド等と共にボールミルにより湿式粉砕する方法である。この方法はアルミニウムペーストとよばれるアルミニウム顔料の製造に広く用いられている。

こうして製造される金属粉顔料の形状は一般に鱗片状であり、表面には脂肪酸の如き粉砕助剤が吸着している。

しかしながら、上記の如く表面に粉砕助剤が吸着した金属粉顔料をプラスチック塗装用塗料に用いた場合、該塗料に一般に含まれている低温乾燥型顔料のアクリル系、ニトロセルロース系等の

樹脂と金属粉顔料との密着性が極めて悪く、たとえば塗装された製品に貼りつけられたラベル等を剥がす時に塗膜も簡単に剥離してしまうというような問題が生ずる。

また、十万ボルト前後の高電圧が印加される静電塗装用塗料に上記金属粉顔料を用いると、金属粉顔料が導体であるため金属粉顔料を介して電流が流れる結果、塗料を帯電させることができず、塗装できないといった問題が生じる。

これらの問題を解決すべく、金属粉顔料に表面処理を施す方法が有効であることは既に知られている。しかしながら、金属粉の表面には粉砕助剤が吸着しており、粉砕助剤が表面処理剤の反応を阻害するため有効な表面処理剤は非常に限られている。例えば

N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリアルコキシシラン(特開昭56-15926)および

N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルモノアルキルジアルコキシシラン(特開昭56-100865)

の如きアミノシラン化合物、

ジアルコキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン(特開昭61-108669)

の如きチタネート化合物が有効な表面処理剤として知られている。

上記表面処理剤を用いて金属粉顔料を処理する方法としては、①処理剤を添加した溶剤中に金属粉顔料を分散させスラリー状態で攪拌するスラリー法、②金属粉顔料と溶剤のペースト状混合物を攪拌する際に処理剤を添加する湿練法の二通りの方法が挙げられるが、②の湿練法が溶剤の使用量が少なくてすむ点で経済的であり、好ましい。

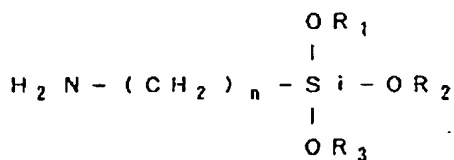
しかし、何れの処理方法を用いたにせよ、アミノシラン化合物では処理による色調変化の問題、

経時による金属粉顔料の凝集の問題が生じ、またチタネート化合物では処理効果が十分でなく、何れの表面処理剤も満足できる程有効ではない。

また、エポキシ化ポリブタジエン、アクリル酸、1,6-ヘキサジオールジアクリレート等のモノマーもしくはプリカーサーの共重合体で金属粉顔料を被覆する方法も知られているが、処理方法がスラリー法に限定される等の問題があり、この方法も有効であるとはいえない。

[問題点を解決するための手段]

本発明の金属粉顔料は、処理剤として一般式



(nは1~5の整数であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同一または異なるものであって、炭素

数 1~4 のアルキル基またはアルケニル基を表わす)

で示されるアミノシラン化合物を使用して処理して得られる。

前記アミノシラン化合物としては

γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、

γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、

γ-アミノプロピルトリブトキシシラン、

γ-アミノエチルトリメトキシシラン、

γ-アミノブチルトリメトキシシラン、

などが例示される。

本発明において使用されるアミノシラン化合物の量は金属粉顔料の比表面積により異なるが、金属分 100重量部に対し 0.1~5 重量部が適当である。使用量が 0.1重量部未満では十分な処理効果が得られず、5重量部を越えると金属粉顔料の色調変化や経時による凝集の問題が生ずるので、好

しても差しつかえない。

本発明におけるアミノシラン化合物による処理は水の存在下で行なうことが好ましい。水がアミノシラン化合物の反応における触媒として作用するからである。水の添加量は金属分 100重量部に対し 0.05~2 重量部が適当であり、水の添加量が、0.05重量部未満では添加効果がみられず、2重量部を越えると過剰の水が金属粉顔料と反応して金属粉の凝集、水素ガス発生による金属粉貯蔵容器のふくれ等の問題が生じるので、好ましくない。

本発明においてアミノシラン化合物を用いて処理する際には、水に加えて親水性溶剤を使用して均一な組成の処理溶液を形成することが好ましい。親水性溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアル

ましくない。

本発明により処理される金属粉顔料は特に制限されないが、乾式ボールミル法、湿式ボールミル法、アトライター法、スタンプミル法等により、粉砕助剤の存在下で粉砕し、鱗片化されたアルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル等の金属およびそれらの合金から成る金属粉顔料が例示される。あらかじめ処理される金属粉顔料をミネラルスピリット、キシレン等の溶剤で洗浄して、粉砕助剤の含有量を 1% 以下に調整しておくことが好ましい。

本発明におけるアミノシラン化合物による処理方法に特に制限はないが、金属粉顔料と溶剤のペースト状混合物を混練する際にアミノシラン化合物を添加する混練法が特殊な工程装置を必要とせずまた溶剤の使用量も少ないため特に好ましい。しかしながら、スラリー法やその他の方法を適用

コール、イソアミルアルコール、n-ヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等およびその混合物が例示される。親水性溶剤の使用量は、金属粉顔料中の親油性溶剤の量、アミノシラン化合物の添加量、水の添加量に応じて均一な組成の処理溶液を形成するように選択する。

さらに、反応を促進する目的でアミノシラン化合物を用いて処理後の金属粉顔料を温度 20~80℃で 1~1000時間の加温エイジングを施すことが好ましい。

## 〔実施例〕

本発明の非限定的実施例を示す。

## (実施例 1)

ミネラルスピリットで洗浄してオレイン酸含有量 0.5% に調整したノンリーフィングアルミニウムペースト 1200M (東洋アルミニウム製) 500g (金属分 65%) をニーダーミキサーに装入し、これにア-アミノプロピトリメトキシシラン 3.25g、脱イオン水 3.25g およびイソプロピルアルコール 90g から成る処理液を添加後 1 時間混練し、金属分 55% のアルミニウムペーストを得た。

## (実施例 2 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4)

実施例 1 と同じオレイン酸含有量 0.5% のノンリーフィングアルミニウムペースト 500g (金属分 65%) に対して、第 1 表に示す条件 (但し混練時間は 1 時間とした) で処理を施して金属粉顔料を得た。

ンテープを貼りつけた面積に対する剥離した面積の割合を基準にして下記の 5 段階で耐剥離性を評価した。

1. 約 90% 以上剥離
2. 約 50 ~ 90% 剥離
3. 約 10 ~ 90% 剥離
4. 一部 (10% 以下) 剥離
5. ほとんど剥離しない

## 試験 2 : 耐電圧性試験

下記の組成で作成した塗料について、耐電圧測定装置を用いて耐電圧を測定した。

アクリディック 47-712	80 重量部
(大日本インキ化学工業製アクリル樹脂ワニス)	
スーパーベッカミン J-820	20 重量部
(大日本インキ化学工業製メラミン樹脂ワニス)	
n-ブチルアルコール	25 重量部
金属粉顔料 (金属分換算)	3.75 重量部

各実施例及び比較例で得られた金属粉顔料について、以下の試験を行なった。試験結果を第 2 表に示す。

## 試験 1 : 耐剥離性試験

下記の組成で作成した塗料を、ABS 板にスプレー塗装した。塗板の乾燥条件は 50℃ で 20 分、乾燥後の塗膜膜厚は約 10μm であった。

## (塗料組成)

アクリディック A-165	35 重量部
(大日本インキ化学工業製アクリルラッカー)	
金属粉顔料 (金属分換算)	5 重量部
溶剤 (酢酸エチル/エチルセロソルブ/シクロヘキサン = 40/30/30)	60 重量部

得られた塗膜にセロハンテープ (ニチバン製 CT-24) を貼りつけ、十分に押さえつけて密着させた後、そのセロハンテープをすばやく手前にひきはがし、塗膜の剥離状態を観察した。セロハ

測定は次の手順に従って行なった。

- ① 内径 10mm、長さ 120mm のガラス管に測定する塗料を封入する。
- ② 5KV の電圧を塗料に印加し、電流計により電流の漏れの有無を確認しながら 1 分間保持する。
- ③ 電流の漏れがなければ、さらに電圧を 5KV 上げて②と同様の操作を行なう。
- ④ 以下順次 5KV ずつ 60KV まで電圧を上げてゆき、②と同様の操作を行ない、電流の漏れが起らない最大の電圧をもって、その塗料の耐電圧値とする。

## 試験 3 : 凝集性試験

各実施例及び比較例で得られた金属粉顔料について、試作直後および 50℃ 1ヶ月貯蔵後の 350 mesh スクリーン残量を JIS K 5910-5.9 に準拠して測定し、金属粉顔料の凝集の有無を評価した。

## 試験4：色調試験

各実施例及び比較例で得られた金属粉顔料および未処理の金属粉顔料を用いて、下記の組成で塗料を作成した。

オートクリヤー 50重量部  
(日本ペイント調製アクリルラッカー)

フタロシアニンプールー 2重量部

金属粉顔料(金属分換算) 1重量部

得られた塗料をアート紙上に250μドクターブレードで塗布し、得られた塗板の色調を色差計で測定した。

未処理の金属粉顔料を含む塗料から作成した塗板について得られた測定値を基準とし、各実施例及び比較例の金属粉顔料を含む塗料から作成した塗板の測定値との色差 $\Delta E$ で評価した。 $\Delta E$ の値が大きい程色調変化が大きいことを示す。

表1 色調試験結果

実施例	顔料名	顔料量(g)	水添加量(g)	顔料種類	顔料量(g)
実施例1	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	3.25	3.25	イソプロピルアルコール	90
2	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	1.63	1.63	"	90
3	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	13.0	3.25	"	90
4	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	3.25	3.25	"	90
比較例1	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	3.25	3.25	イソプロピルアルコール	90
2	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	3.25	3.25	"	90
3	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	3.25	3.25	"	90
4	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	3.25	3.25	"	90

表2 色調試験結果

実施例	試験1	試験2 (KV)	試験3 50℃ 1ヶ月後 (%)	試験4
実施例1	5	60以上	0.01	1.50
2	4	50	0.01	0.81
3	5	60以上	0.01	2.51
4	5	60以上	0.01	1.34
比較例1	1	10	0.01	0.00
2	3	40	0.51	5.84
3	3	40	0.95	6.92
4	2	25	0.01	0.70

## 〔発明の効果〕

上記実施例から明らかなように、本発明の金属粉顔料は樹脂との密着性に優れ且つ経時による凝集も起こらないので、プラスチック塗装用塗料に使用するのに好適である。また、本発明の金属粉顔料は耐電圧性に優れているので、静電塗装用塗料に使用することも可能である。表面処理による色調変化が少ないことにも注目すべきである。

加えて、処理も混練法で実施可能なため極めて経済的に金属粉顔料を製造することができる。

本発明におけるアミノシラン化合物の作用機構は明らかではないが、従来使用されていたアミノシラン化合物よりもアミノ基の数が少ないため金属粉と樹脂に反応することなく金属粉表面に均一で緻密な処理皮膜を形成し得るものと考えられる。

出願人 東京アミノシラン株式会社  
代理人 川口 義雄  
代理人 中村 至